

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

27.02.0

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-023625

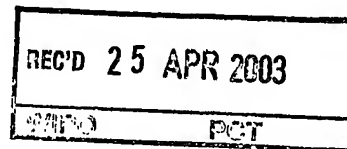
[ST.10/C]:

[JP2002-023625]

出 願 人

Applicant(s):

大日本インキ化学工業株式会社  
財団法人川村理化学研究所

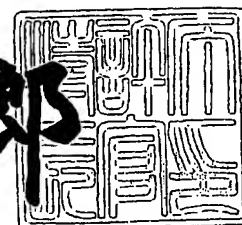


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 8日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3024093

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 PX010611  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C08F212/04

C08G 65/38

C08F257/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県八街市八街ほ 8 0 1 - 1 - 6 1 1

【氏名】 山崎 裕之

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市花見川区宮野木台 1 - 2 5 - 1 5 - 2 0 4

【氏名】 森田 毅

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区南千束 2 - 7 - 7

【氏名】 金 仁華

【特許出願人】

【識別番号】 000002886

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000173751

【氏名又は名称】 財団法人川村理化学研究所

【代理人】

【識別番号】 100088764

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 勝利

【電話番号】 03-5203-7758

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008257

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700878

【包括委任状番号】 9902076

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スチレン樹脂組成物およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 20 万～35 万の質量平均分子量を有する線状ポリスチレンと、100 万～1000 万の質量平均分子量を有する多分岐状ポリスチレンからなるスチレン樹脂組成物が 25 万～70 万の平均分子量を有し、かつメルトマスフローレイト (MFR) およびメルトテンション (MT) が、それぞれ下記式 (1) および式 (2) を満足することを特徴とするスチレン樹脂組成物。

【式 1】

$$MFR \geq 45 \times \exp(-0.1 \times Mw \times 10^{-4}) \quad (1)$$

(式中、MFR および Mw は、それぞれスチレン樹脂組成物のメルトマスフローレイトおよび質量平均分子量を表す)

【式 2】

$$MT \geq 0.07 Mw \times 10^{-4} + 1.8 \quad (2)$$

(式中、MT および Mw は、それぞれスチレン樹脂組成物のメルトテンションおよび質量平均分子量を表す)

【請求項 2】 前記多分岐状ポリスチレンが、電子吸引基と該電子吸引基に結合する結合手以外の 3 つの結合手すべてが炭素原子に結合している飽和炭素原子とからなる分岐構造を含有する請求項 1 に記載のスチレン樹脂組成物。

【請求項 3】 前記分岐構造の電子吸引基の含有量が前記多分岐状ポリスチレン 1 g 当たり  $2.5 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-1}$  ミリモルである請求項 2 に記載のスチレン樹脂組成物。

【請求項 4】 前記多分岐状ポリスチレンが、

(A) 電子吸引基と該電子吸引基に結合する結合手以外の 3 つの結合手すべてが炭素原子に結合している飽和炭素原子とからなる分岐構造と、芳香環に直接結合した二重結合とを含有する多分岐状マクロモノマーと、

(B) スチレン

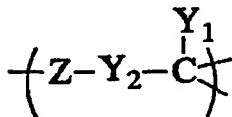
との共重合体である請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 前記多分岐状マクロモノマーの分岐度が 0.3～0.8 であり

、かつ芳香環に直接結合した二重結合の含有量が前記多分岐状マクロモノマー 1 g 当たり 0. 1 ミリモル～5. 5 ミリモルである請求項 4 に記載のスチレン樹脂組成物。

【請求項 6】 前記多分岐状マクロモノマーが、下記の一般式 1 で表される繰り返し単位を含有する分岐鎖を有する請求項 4 に記載のスチレン樹脂組成物。

【化 1】



〔式中、 $Y_1$  は  $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CON(R)_2$ 、 $-SO_2CH_3$ 、 $-P(=O)(OR)_2$  (ここで R はアルキル基またはアリール基を表す) から成る群から選ばれる電子吸引基であり、

$Y_2$  はアリーレン基、 $-O-CO-$  または  $-NH-CO-$  であり、

Z は  $-(CH_2)_nO-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-(CH_2CH_2CH_2O)_n-$  から成る群から選ばれる基であり、かつ  $Y_2$  が  $-O-CO-$  または  $-NH-CO-$  である場合は Z は  $-(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_nAr-$ 、 $-(CH_2)_nO-Ar-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n-Ar-$ 、または  $-(CH_2CH_2CH_2O)_n-Ar-$  (ここで Ar はアリール基である) を表す]

【請求項 7】 (A) 電子吸引基と該電子吸引基に結合する結合手以外の 3 つの結合手すべてが炭素原子に結合している飽和炭素原子とからなる分岐構造と芳香環に直接結合した二重結合とを含有する多分岐状マクロモノマーと、

(B) スチレン

とをラジカル重合させることにより請求項 1 に記載のスチレン樹脂組成物を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、線状ポリスチレンと多分岐状ポリスチレンからなるスチレン樹脂組成物及びその製造方法に関する。本発明のスチレン樹脂組成物は、同じ質量平均

分子量を有する線状ポリスチレンに比べ、メルトマスフローレイトが高く成形時の流動性に優れるため、各種成形法での成形材料として好適に用いられる。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

スチレン系樹脂は剛性があり、寸法安定性に優れ、かつ廉価であることから、成形用途に広く使用されているが、近年、種々の用途においてスチレン系樹脂の更なる強度向上が求められている。スチレン系樹脂の強度向上には、スチレン系樹脂の高分子量化が有効な手段であるが、従来の線状ポリスチレンは、高分子量化に伴い溶融粘度の増大を招き、成形加工性が著しく低下する問題があった。

#### 【0003】

このような成形加工性の低下を改善する方法としては可塑剤を添加するのが一般的であるが、最終的に得られる樹脂成形品の機械的強度が低下するという問題があり、ポリスチレンに分岐構造を持たせて、その解決を図ろうとした例として、例えば、特公昭41-19511号公報には、スチレンと2, 2-ビス(4, 4-ジtert-ブチルパーオキシ-オキシシクロヘキシル)-プロパン等の多官能パーオキサイド化合物の重合開始剤を用いてポリスチレンに分岐を導入する方法が開示されているが、該方法によっても分岐度は低い範囲でしか制御できず、十分な分岐構造を達成することは困難であった。

#### 【0004】

特開平7-166013号公報には、ポリスチレンに分岐構造を持たせて高分子量でありながら良好な成形加工性を有するスチレン系樹脂を得る試みとして、スチレンにジビニルベンゼン等の2個以上のビニル基を有する化合物を共重合させてポリスチレン鎖に分岐構造を導入して得た質量平均分子量20万～200万のポリスチレン系共重合体が記載されている。該ポリスチレン系共重合体は成形加工性に優れることが記載されているが、該共重合体は重合工程中にゲル化を起こしやすいため、工業的に生産しにくく、その添加量は自ずと制限されるため、得られる樹脂の物性を大幅に向上させるほどの効果は得られにくい。

#### 【0005】

また特開平9-316261号公報には、同じく高分子量でありながら良好な

成形加工性を有するスチレン系樹脂を得る試みとして、アニオン重合により得られた星形分岐状ポリスチレンをラジカル重合により得られた線状ポリスチレンと混合することが試みられており、剛性と耐熱性を損なうことなく、流動性と機械的強度を有し、かつ良好な成形加工性を有するスチレン系樹脂組成物が得られたことが記載されているが、アニオン重合を用いるため煩雑な制御が必要であり、工業生産には不適である。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、成形加工品としての良好な強度を有する高分子量を有しながら、メルトマスフローレイトやメルトテンションが高く成形加工性に優れ、かつ製造時にゲル化しにくいスチレン樹脂組成物およびその製造方法を提供することにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、多分岐状マクロモノマーとスチレンとを共重合させることにより得られる多分岐状ポリスチレンと線状ポリスチレンとを含むスチレン樹脂組成物が優れたメルトテンション（MT）を有しながら、高いメルトマスフローレイト（MFR）を有し成形加工性に優れ、かつゲル化しにくいことを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0008】

すなわち本発明は、20万～35万の質量平均分子量を有する線状ポリスチレンと、100万～1000万の質量平均分子量を有する多分岐状ポリスチレンからなるスチレン樹脂組成物が25万～70万の平均分子量を有し、かつメルトマスフローレイト（MFR）およびメルトテンション（MT）が、それぞれ下記式（1）および式（2）を満足することを特徴とするスチレン樹脂組成物を提供する。

## 【0009】

## 【式1】

$$MFR \geq 45 \times \exp(-0.1 \times Mw \times 10^{-4}) \quad (1)$$

(式中、MFRおよびMwは、それぞれスチレン樹脂組成物のメルトマスフローレイトおよび質量平均分子量を表す。)

【0010】

【式2】

$$MT \geq 0.07Mw \times 10^{-4} + 1.8 \quad (2)$$

(式中、MTおよびMwは、それぞれスチレン樹脂組成物のメルトテンションおよび質量平均分子量を表す。)

【0011】

また本発明は(A)電子吸引基と該電子吸引基に結合する結合手以外の3つの結合手すべてが炭素原子に結合している飽和炭素原子とからなる分岐構造と芳香環に直接結合した二重結合とを含有する多分岐状マクロモノマーと

(B) スチレン

とをラジカル重合させることによる上記スチレン樹脂組成物を製造する方法を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の樹脂組成物について詳細に説明する。

本発明のスチレン樹脂組成物は、複数のエチレン性二重結合を有する多分岐状マクロモノマーとスチレンとを重合させることにより得られる多分岐状ポリスチレンと、同時に生成する線状ポリスチレンからなる。

【0013】

本発明のスチレン樹脂組成物に含まれる多分岐状ポリスチレンの分岐構造には、特に制限はないが、電子吸引基と該電子吸引基に結合する結合手以外の3つの結合手すべてが炭素原子に結合している飽和炭素原子とからなる分岐構造を含有するものが好ましい。

【0014】

多分岐状ポリスチレンの分岐構造は、スチレンと共重合させる多分岐状マクロモノマーに由来するものである。本発明のスチレン樹脂組成物に含まれる多分岐状ポリスチレンの分岐構造の電子吸引基含有量は多分岐状ポリスチレン1g当た



り  $2.5 \times 10^{-4}$  ミリモル  $\sim 5.0 \times 10^{-1}$  ミリモル、好ましくは  $5.0 \times 10^{-4}$  ミリモル  $\sim 5.0 \times 10^{-2}$  ミリモルである。

【0015】

本発明において使用する多分岐状マクロモノマーには、多分岐鎖を有するモノマーであること以外には特に限定はないが、1分子中に電子吸引基と該電子吸引基に結合する結合手以外の3つの結合手すべてが炭素原子に結合している飽和炭素原子とから成る分岐構造と、芳香環に直接結合した二重結合とを含有する多分岐状マクロモノマーであることが好ましい。この多分岐状マクロモノマーは、 $A B_2$  型モノマーから誘導されるハイパーブランチマクロモノマーであり、図1に模式的に示すような分岐構造を有する。

【0016】

このような分岐構造は、電子吸引基が結合した活性メチレン基の求核置換反応によって容易に得られる。電子吸引基としては、例えば、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CON(R)_2$ 、 $-SO_2CH_3$ 、 $-P(=O)(OR)_2$ 、などがあげられ、これらの電子吸引基が結合したメチレン基が芳香環またはカルボニル基に直接結合している場合は、メチレン基の活性はさらに高いものとなる。

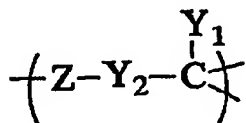
【0017】

本発明に用いる多分岐状マクロモノマーとしては、例えば、下記的一般式(1)で表される繰り返し単位を含有する分岐鎖を有する多分岐状マクロモノマーが挙げられる。

一般式(1)

【0018】

【化2】



【0019】

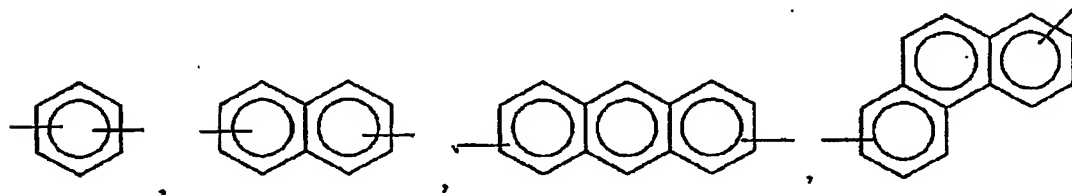
【式中、 $Y_1$  は  $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CON(R)_2$ 、 $-SO_2CH_3$ 、 $-P(=O)(OR)_2$  (ここで  $R$  はアルキル基またはアリール基を表

す) から成る群から選ばれる電子吸引基であり、 $Y_2$  はアリーレン基、 $-O-CO-$  または  $-NH-CO-$  であり、 $Z$  は  $-(CH_2)_nO-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-(CH_2CH_2CH_2O)_n-$  から成る群から選ばれる基であり、かつ  $Y_2$  が  $-O-CO-$  または  $-NH-CO-$  である場合は  $Z$  は  $-(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_nAr-$ 、 $-(CH_2)_nO-Ar-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n-Ar-$ 、または  $-(CH_2CH_2CH_2O)_n-Ar-$  (ここで  $Ar$  はアリーレン基である) を表す]

ここで、 $Y_2$  は例えば、

【0020】

【化3】



【0021】

から成る群から選ばれるアリーレン基である。なかでも  $Y_1$  は  $-CN$ 、 $Y_2$  はフェニレン基が好適である。 $Y_2$  がフェニレン基である場合は、 $Z$  の結合位置は  $o$ -位、 $m$ -位又は  $p$ -位のいずれであってもよく特に制限されるものではないが、 $p$ -位が好ましい。また  $Z$  の繰り返し数  $n$  は特に制限されるものではないが、スチレンへの溶解性の点から  $1 \sim 12$  が好ましく、更に好ましくは  $2 \sim 10$  が好ましい。

【0022】

上記分岐構造を有する多分岐状マクロモノマーは、塩基性化合物の存在下で、

(1) 1分子中に活性メチレン基と、活性メチレン基の求核置換反応における脱離基とを有する  $AB_2$  型モノマーを求核置換反応させて得られる多分岐状の自己縮合型重縮合体を前駆体として、

(2) 該重縮合体中に残存する未反応の活性メチレン基またはメチン基を、1分子中に芳香環に直接結合した二重結合と活性メチレン基の求核置換反応における脱離基とを有する化合物と求核置換反応させることによって得られる。

## 【0023】

ここで、活性メチレン基の求核置換反応における脱離基とは、いずれも飽和炭素原子に結合したハロゲン、 $-OS(=O)_2R$  ( $R$ はアルキル基またはアリール基を表す) などであり、具体的には、臭素、塩素、メチルスルホニルオキシ基、トシルオキシ基などが挙げられる。

塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの強アルカリが好適であり、反応に際しては水溶液として使用する。

## 【0024】

1分子中に活性メチレン基と活性メチレン基の求核置換反応における脱離基とを有する $AB_2$ 型モノマーとしては、たとえばブロモエトキシフェニルアセトニトリル、クロロメチルベンジルオキシフェニルアセトニトリルなどのハロゲン化アルコキシフェニルアセトニトリル類、トシルオキシ(エチレンオキシ)フェニルアセトニトリル、トシルオキシジ(エチレンオキシ)フェニルアセトニトリルなどのトシルオキシ基を有するフェニルアセトニトリル類が挙げられる。

## 【0025】

1分子中に芳香環に直接結合した二重結合と、活性メチレン基の求核置換反応における脱離基とを有する代表的な化合物としては、たとえば、クロロメチルスチレン、ブロモメチルスチレンなどが挙げられる。

## 【0026】

上記(1)は前駆体としての重縮合体を合成する反応であり、(2)は前駆体に芳香環に直接結合した二重結合を導入して多分岐状マクロモノマーを合成する反応である。(1)の反応と(2)の反応は、それぞれの反応を逐次的に行うことができるが、同一の反応系で同時に行うこともできる。多分岐状マクロモノマーの分子量は、単量体と塩基性化合物との配合比を変えることによって制御することができる。

## 【0027】

多分岐状マクロモノマーに導入される、芳香環に直接結合した二重結合の数が多いほど、スチレンとの共重合体である多分岐状ポリスチレンの分岐度が高くな

る。本発明に用いる多分岐状マクロモノマーの分岐度 (DB) は、下記の式 3 により定義され、分岐度 (DB) の範囲は 0.3 ~ 0.8 が好ましい。

【0028】

【式 3】

$$DB = (D + L) / (D + T + L)$$

【0029】

(式中、D はデンドリックユニットの数、L は線状ユニットの数、T は末端ユニットの数を表す)

【0030】

なお、上記 D、L および T は、 $^{13}\text{C}$ -NMR により測定できる活性メチレン基及びその反応に由来する第 2、第 3、第 4 炭素原子数により求めることができ、D は第 4 炭素原子数に、L は第 3 炭素原子数に、T は第 2 炭素原子数に相当する。

【0031】

本発明において使用する多分岐状マクロモノマーの質量平均分子量は、多分岐状ポリスチレンの質量平均分子量を 1000 万以下に制御するために、1000 ~ 15000 であることが好ましく、2000 ~ 5000 であることがより好ましい。

【0032】

多分岐状マクロモノマーに導入される芳香環に直接結合した二重結合の含有量は、多分岐状マクロモノマー 1 g 当たり 0.1 ミリモル ~ 5.5 ミリモルであることが好ましく、0.5 ミリモル ~ 3.5 ミリモルがなお好ましい。0.1 ミリモルより少ない場合は、高分子量の多分岐状ポリスチレンが得られにくく、5.5 ミリモルを超える場合は、多分岐状ポリスチレンの分子量が過度に増大する。

【0033】

前記多分岐状マクロモノマーとスチレンとを重合させることにより、多分岐状マクロモノマーとスチレンとの共重合体である多分岐状ポリスチレンと、同時に生成する線状ポリスチレンとの混合物である本発明のスチレン樹脂組成物が得られる。

## 【 0 0 3 4 】

重合反応には公知慣用のスチレンの重合方法を使用することができる。重合方式には特に限定はないが、塊状重合、懸濁重合、あるいは溶液重合が好ましい。重合開始剤を使用せずに熱重合させることもできるが、慣用のラジカル重合開始剤を使用するのが好ましい。また、重合に必要な懸濁剤や乳化剤などのような重合助剤は、通常のポリスチレンの製造に使用される慣用のものを使用できる。

## 【 0 0 3 5 】

スチレンに対する多分岐状マクロモノマーの配合率は、質量基準で 5 0 p p m ~ 1 . % が好ましく、1 0 0 p p m ~ 2 0 0 0 p p m がより好ましい。多分岐状マクロモノマーの配合率が 5 0 p p m より少ない場合は、本発明の十分な効果が得られにくい。

## 【 0 0 3 6 】

重合反応での反応物の粘性を低下させるために、反応系に有機溶剤を添加してもよく、その有機溶剤は、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、アセトニトリル、ベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、アニソール、シアノベンゼン、ジメチルフォルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン等が挙げられる。

## 【 0 0 3 7 】

特に多分岐状マクロモノマーの添加量を多くしたい場合には、ゲル化を抑制する観点からも有機溶剤を使用することが好ましい。これにより、先に示した多分岐状マクロモノマーの添加量を飛躍的に増量させることができ、ゲル化が生じない。

## 【 0 0 3 8 】

用いるラジカル重合開始剤としては、特に制限はなく、公知慣用の例えば、1, 1 - ビス ( t - ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2 - ビス ( t - ブチルパーオキシ) ブタン、2, 2 - ビス (4, 4 - ジブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン等のパーオキシケタール類、

## 【 0 0 3 9 】

クメンハイドロパーオキサイド、t - ブチルハイドロパーオキサイド等のハイド

ロパーオキサイド類、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*tert*-ヘキシルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類、ベンゾイルパーオキサイド、ジシナモイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*tert*-ブチルパーオキシイソフタレート、*tert*-ブチルパーオキシイシプロピルモノカーボネート等のパーオキシエステル類、

## 【0040】

N, N'-アゾビスイソブチルニトリル、N, N'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、N, N'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、N, N'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、N, N'-アゾビス〔2-（ヒドロキシメチル）プロピオニトリル〕等が挙げられ、これらの1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

## 【0041】

更にスチレン樹脂組成物の分子量が過度に大きくなりすぎないように連鎖移動剤を添加してもよい。連鎖移動剤としては、連鎖移動基を1つ有する単官能連鎖移動剤でも連鎖移動剤を複数有する多官能連鎖移動剤を使用できる。単官能連鎖移動剤としては、アルキルメルカプタン類、チオグリコール酸エステル類等が挙げられる。

## 【0042】

多官能連鎖移動剤としては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール水酸基をチオグリコール酸または3-メルカプトプロピオン酸でエステル化したものが挙げられる。

## 【0043】

本発明のスチレン樹脂組成物を製造するには、上述のように多分岐状マクロモノマーとスチレンとを上記の1段で重合させる方法の他に、予め別々に合成した線状ポリスチレンと多分岐状ポリスチレンとを混合し任意の多分岐状ポリスチレンと線状ポリスチレンとの混合比を有するスチレン樹脂組成物を製造してもよい。

## 【0044】

本発明のスチレン樹脂組成物は、多分岐状ポリスチレンと線状ポリスチレンとが分子レベルで均一に分散混合され絡み合っているために、折り曲げ試験などで従来の線状ポリスチレンにはなかった優れた耐折れ強度を示す。多分岐状ポリスチレンと線状ポリスチレンとが分子レベルで均一に分散混合され絡み合うことが出来る観点からは、別途、製造した多分岐状ポリスチレンと線状ポリスチレンとを混合するよりも、多分岐状マクロモノマーとスチレンとの1段重合の方が好ましく、また製造効率の点からも1段重合の方が好ましい。

## 【0045】

本発明のスチレン樹脂組成物をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で分子量測定すると、線状ポリスチレンに由来するピークが低分子量側に、多分岐状ポリスチレンに由来するピークが高分子量側に現れ、両ピークの面積比から両ポリスチレンの組成比と、それぞれのポリスチレンの質量平均分子量を決定することができる。

## 【0046】

本発明のスチレン樹脂組成物は、成形品として良好なメルトテンションや耐折れ強度等の強度を有しながら、かつ高いメルトマスフローレイトを有して成形加工性が良好であるために、スチレン樹脂組成物に含まれる線状ポリスチレンの質量平均分子量は20万～35万であり、また多分岐状ポリスチレンの質量平均分子量は100万～1000万であり、より好ましくは200万～500万である。多分岐状ポリスチレンの質量平均分子量が100万未満であると十分な強度が得られず、1000万を超えると良好な成形加工性が得られない。

## 【0047】

更にスチレン樹脂組成物の質量平均分子量は25万～70万であり、より好ましくは28万～50万である。また樹脂組成物中の線状ポリスチレンと多分岐状ポリスチレンの質量比は、線状ポリスチレン：多分岐状ポリスチレンが99.1：0.9から75：25が好ましく、より好ましくは、99：1から85：15である。

## 【0048】

本発明のスチレン樹脂組成物には、従来の線状ポリスチレンでは見られなかった超高分子量の多分岐状ポリスチレンを含むが、本発明のスチレン樹脂組成物は、このような超高分子量成分を含んでいても、ゲル化が実質的に生じないために、有機溶媒に容易に溶解する。

【0049】

本発明のスチレン樹脂組成物のメルトマスフローレイトは、質量平均分子量との関係で式1を満足するものであり、かつ同じ質量平均分子量を有する従来の線状ポリスチレンのメルトマスフローレイトよりも高い値を有する。

【0050】

【式1】

$$\text{MFR (g/10min)} \geq 45 \times \exp(-0.1 \times \text{Mw} \times 10^{-4})$$

【0051】

(式中、MFRとMwは、それぞれスチレン樹脂組成物のメルトマスフローレイトおよび質量平均分子量を表す)

なお、メルトマスフローレイト (MFR、g/10min) とは、JIS K 7210:99の方法に従って、200℃、加重49Nで測定した値を言う。

【0052】

スチレン樹脂組成物のMFRが式(1)から算出された値より低い場合は、良好な成形加工性が得られない。

【0053】

また本発明のスチレン樹脂組成物の強度と成形加工性を示す指標となるメルトテンション (MT) も同じく質量平均分子量との関係で式2を満足するものである。かつ同じ質量平均分子量を有する従来の線状ポリスチレンのメルトテンションよりも高い値を有する。

【0054】

【式2】

$$\text{MT (g)} \geq 0.07 \text{Mw} \times 10^{-4} + 1.8$$

【0055】

(式中、MTとMwは、それぞれスチレン樹脂組成物のメルトテンションおよび



質量平均分子量を表す)

【0056】

メルトテンション (MT) とは、樹脂の溶融時の引張張力を示すものであり、樹脂のタフネスや成形性の指標となる。メルトテンションが高いほど、樹脂の引張張力が大きく、押出成形時の生産速度を上げることが出来る。

【0057】

本発明におけるメルトテンション (MT) は、キャピログラフ (東洋精株式会社製 1B型) を用い、キャピラリーが、長さ (L) 50.80mm、直径 (D) 1.27mmのものであり、バレルの直径 (B) が9.55mm、シェアレートが60m/sである際に、試料の溶融粘度が1300Pa・sとなる温度で、ストランドの引取速度を20m/minとした時に測定したMT (g) の値をいう。スチレン樹脂組成物のMTが式 (2) から算出された値より低い場合は、樹脂組成物のタフネスや成形加工性が劣る。

【0058】

本発明の多分岐状ポリスチレンを含有するスチレン樹脂組成物は、高分子量でありながら、同等の分子量を有する従来の線状ポリスチレンと比較して、メルトマスフローレートが高く、スチレン樹脂組成物の製造時ならびに成形加工時の流動性に優れ、優れた生産性ならびに加工性が有する。このため、射出成形、押出成形、真空成形、圧空成形、押出発泡成形、カレンダー成形、ブロー成形などの成形方法による各種成形品として従来よりも広い用途に使用することができる。

【0059】

【実施例】

以下に実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。本発明はもとより、これらの実施例の範囲に限定されるべきものではない。次に用いた測定方法について説明する。

【0060】

(GPC測定法)

高速液体クロマトグラフィー (東ソー株式会社製HLC-8220GPC)、RI検出器、TSKgel G6000H×1+G5000H×1+G4000H×

1+G 3 0 0 0 H×1+T S Kguard columnH×1-H、溶媒T H F、流速1. 0 m  
1 /分、温度4 0℃にて測定した。

# 【0 0 6 1】

クロマトグラフの解析はマルチステーションG P C - 8 0 2 0にて行い、2つ  
現れたピークを解析ソフトにて分離し、線状ポリスチレンと多分岐状ポリスチレ  
ンの各々の質量平均分子量を求め、結果を表1から3に示した。表中のP 1 M w  
、P 2 M wは線状ポリスチレンと多分岐状ポリスチレンの各々の質量平均分子量  
を示す。またピークの分離解析を実施する前の樹脂組成物全体の質量平均分子量  
を全体M w、検出された最大のM wを最大M wとして表中に示した。

# 【0 0 6 2】

実施例2のクロマトグラフを図2に示した。横軸がリテンションタイム、縦軸  
がピーク強度であり、リテンションタイムが小さい成分ピークほど高い分子量を  
有する。図中、実線は測定結果により得られたピーク、破線は解析結果により得  
られたピークを表す。高分子量側のピークが多分岐状ポリスチレン（P 2）、低  
分子量側のピークが線状ポリスチレン（P 1）である。

# 【0 0 6 3】

## （NMR測定法）

核磁気共鳴分光法（ $^1\text{H}$ -NMR）により多分岐状マクロモノマーのエチレン  
性二重結合の量を求め、試料質量当たりのモル数で示した。また $^{13}\text{C}$ -NMR  
により、活性メチレン基及びその反応に由来する第2、第3、第4炭素原子数を  
求めることにより、多分岐状マクロモノマーの分岐度を求めた。

# 【0 0 6 4】

## （メルトマスフローレイト測定法）

J I S K 7 2 1 0 : 9 9に従って測定した。なお測定条件は、温度2 0 0℃  
。荷重4 9 Nである。

# 【0 0 6 5】

## （メルトテンション測定法）

キャピログラフ（東洋精株式会社製 1 B型）を用いてメルトテンションを求  
めた。使用装置のキャピラリーは、長さ（L）5 0. 8 0 mm、直径（D）1.

27 mmのものであり、バレルの直径 (B) が 9.55 mm でシェアレートが 60 m/s である際に、試料の熔融粘度が 1300 Pa·s となる温度で、ストランドの引取速度を 20 m/min とした時の MT (g) を測定した。

## 【0066】

(ガラス転移温度測定法)

サンプルの 0.4 mm 厚のフィルムを作製し、動的粘弾性装置 (レオメトリックス社製 DMA) によりガラス転移温度 ( $T_g$ ) を求めた。

## 【0067】

(トルエン不溶分測定法)

試料をトルエンに 1 g/100 ml の濃度にて溶解後、溶液中の不溶分を 12000 rpm で 30 分間、遠心分離した。遠心分離されたトルエン不溶分を乾燥し、乾燥後の質量を求め次式によりトルエン不溶分を求めた。

$$\text{トルエン不溶分 (\%)} = [\text{乾燥後の不溶分質量} / \text{試料の質量}] \times 100$$

## 【0068】

(耐折れ強度測定法)

熱プレスにより成形した原板を単発二軸延伸機により 0.2 mm 厚のシートを得た。延伸温度は 130℃。延伸倍率は縦横共に 2.3 倍とした。このシートの一部を JIS P-8115 に準拠し、折り曲げ破断する回数により耐折れ強度を求めた。

## 【0069】

(参考例 1) 多分岐状マクロモノマー (M-m1) の合成

攪拌装置、滴下ロート、温度計、窒素導入装置およびバブラーを備えた 1000 ml の茄子型フラスコに、4-ブロモジ (エチレンオキシ) フェニルアセトニトリル 35 g を窒素雰囲気下にて 800 ml ジメチルスルフォキシド (DMSO) に溶解した。水浴にて内温を 30℃ とした後、66 ml の 50% 水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。30℃ に保持したまま 2 時間攪拌し多分岐状マクロモノマーの前駆体を得た。更に該反応物に 56.6 g の 4-クロロメチルスチレンを滴下し 2 時間攪拌することにより、多分岐状マクロモノマー溶液を得た。

## 【0070】

得られた溶液を濾過して固形分を除き、この濾液を225 mlの5モル/L塩酸水溶液を含むメタノール5 L中に投入し多分岐状マクロモノマーを沈殿させた。沈殿した多分岐状マクロモノマーを吸引ろ過し、蒸留水、メタノールの順で3回繰り返し洗浄した。得られた多分岐状マクロモノマーを24時間減圧下で乾燥し、多分岐状マクロモノマー (M-m1) 24 gを得た。

## 【0071】

得られた多分岐状マクロモノマー (M-m1) をGPCにより測定した結果、質量平均分子量は11,000であった。また<sup>1</sup>H-NMRの測定結果から、芳香環に直接結合した二重結合導入量は2.66ミリモル/gであることが確認された。分岐度は0.6であった。

## 【0072】

(参考例2) 多分岐状マクロモノマー (M-m2) の合成

参考例1における4-ブロモジ(エチレンオキシ)フェニルアセトニトリルの代わりに4-トシルオキシジ(エチレンオキシ)フェニルアセトニトリルを用いた以外は、参考例1と同様にして、25 gの多分岐状マクロモノマー (M-m2) を得た。得られた多分岐状マクロモノマー (M-m2) の質量平均分子量は5,800であった。また<sup>1</sup>H-NMRの測定結果から芳香環に直接結合した二重結合導入量は2.04ミリモル/gであった。

## 【0073】

(参考例3) 多分岐状マクロモノマー (M-m3) の合成

参考例2における66 mlの5.0%水酸化ナトリウム水溶液の代わりに、6.6 mlの5.0%水酸化ナトリウム水溶液とした以外は、参考例2と同様にして、29 gの多分岐状マクロモノマー (M-m3) を得た。得られた多分岐状マクロモノマー (M-m3) の質量平均分子量は7,000であった。また<sup>1</sup>H-NMRの測定結果から、芳香環に直接結合した二重結合導入量は1.84ミリモル/gであることが確認された。

## 【0074】

(実施例1)

タービン翼を備えた5リットルステンレス製反応器にイオン交換水2000 m

1 を仕込み、これに懸濁安定剤として部分ケン化ポリビニルアルコール 10 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.05 g を添加し溶解後、多分岐状マクロモノマー (M-m1) 0.6 g を均一に溶解したスチレン 1000 g、ベンゾイルパーオキサイド 2.8 g、t-ブチルパーオキシベンゾエート 0.6 g を順次仕込んだ。

## 【0075】

反応器内を窒素ガスで置換後、500 rpm の攪拌下で昇温し、92℃で6時間、懸濁重合させ、次いで 117℃で3時間反応させた。生成した粒状ポリスチレン樹脂を洗浄、脱水、乾燥し、980 g のスチレン樹脂組成物を得た。この樹脂をシリンダー温度 230℃の押出機で造粒した。得られたスチレン樹脂組成物を用いて耐折れ強度測定法に記載したシートを作成し、耐折れ強度を測定した。得られた耐折れ強度は 12 回であった。

## 【0076】

## (実施例 2)

実施例 1 における多分岐状マクロモノマー (M-m1) の代わりに多分岐状マクロモノマー (M-m2) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてスチレン樹脂組成物を得た。得られたスチレン樹脂組成物を用いて耐折れ強度測定法に記載したシートを作成し、耐折れ強度を測定した。得られたスチレン樹脂組成物の耐折れ強度は 13 回であった。

## 【0077】

## (実施例 3)

実施例 1 における多分岐状マクロモノマー (M-m1) の代わりに多分岐状マクロモノマー (M-m3) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてスチレン樹脂組成物を得た。

## 【0078】

## (実施例 4)

実施例 1 における多分岐状マクロモノマー (M-m1) の添加量 0.6 g を 0.2 g とした以外は、実施例 1 と同様にしてスチレン樹脂組成物を得た。

## 【0079】

## (実施例 5)

実施例 1 における多分岐状マクロモノマー (M-m1) の添加量 0.6 g を 0.4 g とした以外は、実施例 1 と同様にしてスチレン樹脂組成物を得た。

【0080】

## (比較例 1)

多分岐状マクロモノマー (M-m1) を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様にして線状ポリスチレンを得た。得られた線状ポリスチレンを用いて耐折れ強度測定法に記載したシートを作成し、耐折れ強度を測定した。得られた線状ポリスチレンの耐折れ強度は 7 回であった。

【0081】

## (比較例 2)

反応時間を 7 時間とし、ベンゾイルパーオキサイド 2.8 g、 $t$ -ブチルパーオキシベンゾエート 0.6 g を 1, 1-ビス ( $t$ -ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン 3.6 g、 $t$ -ブチルパーオキシベンゾエート 0.3 g とした以外は、実施例 1 と同様にして線状ポリスチレンを得た。

【0082】

## (比較例 3)

ベンゾイルパーオキサイド 2.8 g、 $t$ -ブチルパーオキシベンゾエート 0.6 g を 1, 1-ビス ( $t$ -ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン 2.3 g、 $t$ -ブチルパーオキシベンゾエート 0.5 g とした以外は、実施例 1 と同様にして線状ポリスチレンを得た。

【0083】

## (比較例 4)

スチレンと共に流動パラフィン (出光興産株式会社製 ダフニーオイル CP-50S) 12 g を加えた以外は、比較例 3 と同様にして線状ポリスチレンを得た。

【0084】

## (実施例 6)

多分岐状マクロモノマー (M-m1) の添加量を 1.5 g とした以外は、実施

例 1 と同様にしてスチレン樹脂組成物を得た。

【 0 0 8 5 】

(実施例 7)

実施例 6 で得られたスチレン樹脂組成物と比較例 2 で得られた線状ポリスチレンとを質量比 7 : 3 で押出機にて熔融混練し、新たな組成のスチレン樹脂組成物を得た。

【 0 0 8 6 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
マクロマー種	M-m 1	M-m 2	M-m 3	M-m 1
マクロマー 添加量 (ppm)	600	600	600	200
全体Mw ( $\times 10^4$ )	38.9	42.5	45.8	32.1
P 1 Mw ( $\times 10^4$ )	31.8	33.0	38.6	32.9
P 2 Mw ( $\times 10^4$ )	221	224	262	213
P 1 / P 2 (—)	93/7	93/7	94/6	99/1
最高Mw ( $\times 10^4$ )	1,767	1,326	3,019	633
MFR (g/10min)	1.3	0.9	0.5	2.7
MT (g)	5.2	5.7	6.5	4.6
トルエン不溶分 (質量%)	0	0	0	0
T g (°C)	106	106	106	106

【0087】



【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
マクロノマー種	—	—	—	—
マクロノマー 添加量 (ppm)	—	—	—	—
全体Mw ( $\times 10^4$ )	25.5	33.0	40.2	40.2
P 1 Mw ( $\times 10^4$ )	25.5	33.0	40.2	40.2
P 2 Mw ( $\times 10^4$ )	—	—	—	—
P 1 / P 2 (—)	100/0	100/0	100/0	100/0
最高Mw ( $\times 10^4$ )	490	500	500	500
MFR (g/10min)	2.2	1.4	0.6	0.9
MT (g)	3.5	4.0	4.4	4.2
トルエン不溶分 (質量%)	0	0	0	0
T g (°C)	105	106	106	98

【0088】

【表 3】

	実施例 5	実施例 6	実施例 7
マクロモノマー種	M-m 1	M-m 1	M-m 1
マクロモノマー 添加量 (ppm)	400	1,500	1,050
全体Mw ( $\times 10^4$ )	37.3	55.3	48.2
P 1 Mw ( $\times 10^4$ )	33.2	44.8	42.2
P 2 Mw ( $\times 10^4$ )	216	246	242
P 1 / P 2 (-)	96/4	90/10	93/7
最高Mw ( $\times 10^4$ )	935	2,761	2,761
MFR (g/10min)	1.5	0.5	0.6
MT (g)	4.8	9.5	8.7
トルエン不溶分 (質量%)	0	0	0
T g ( $^{\circ}\text{C}$ )	106	106	106

【0089】

図 3 に実施例 1 ～ 5 と比較例 1 ～ 3 の質量平均分子量と MFR との関係を示し

た。横軸が分子量 $M_w$  ( $\times 10^4$ )、縦軸がMFR ( $g/10min$ )であり、丸印が多分岐状ポリスチレンを、四角印が線状ポリスチレンを表す。本発明の多分岐状ポリスチレンを含むスチレン樹脂組成物が、高い質量平均分子量を有しながら、比較的高いMFRを有することが明らかである。

#### 【0090】

表1、2及び3から明かなように、多分岐状ポリスチレンを含む本発明のスチレン樹脂組成物は、メルトマスフローレイト、メルトテンション及び同耐折れ強度が、同じ質量平均分子量を有する従来の線状ポリスチレンよりも高い値を有することから、成形加工性とタフネス及び強度に優れることが明かである。

#### 【0091】

##### 【発明の効果】

本発明は、成形加工品としての良好な強度を有する高い質量平均分子量を有しながら、同じ質量平均分子量を有する従来の線状ポリスチレンよりもメルトマスフローレイトやメルトテンションが高く、成形加工性に優れ、かつ製造時にゲル化しにくいスチレン樹脂組成物およびその製造方法を提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】  $AB_2$ 型モノマーから誘導される多分岐状マクロモノマーの分岐構造を示す模式図である。

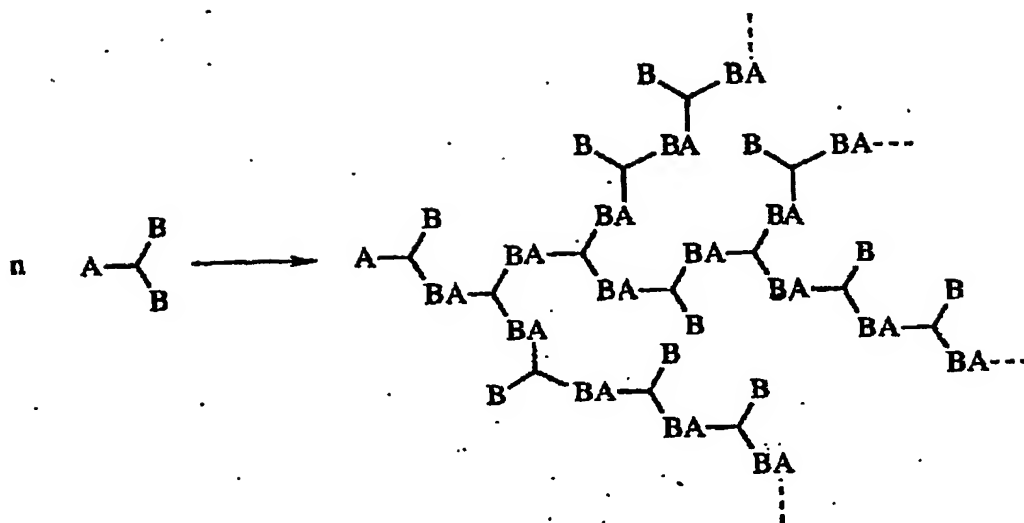
【図2】 実施例2の樹脂組成物のGPCクロマトグラフである。横軸がリテンションタイムを縦軸がピーク強度を示す。

【図3】 実施例1～5と比較例1～3の質量平均分子量とMFRとの関係を示す図である。丸はスチレン樹脂組成物、四角は線状ポリスチレンを表す。

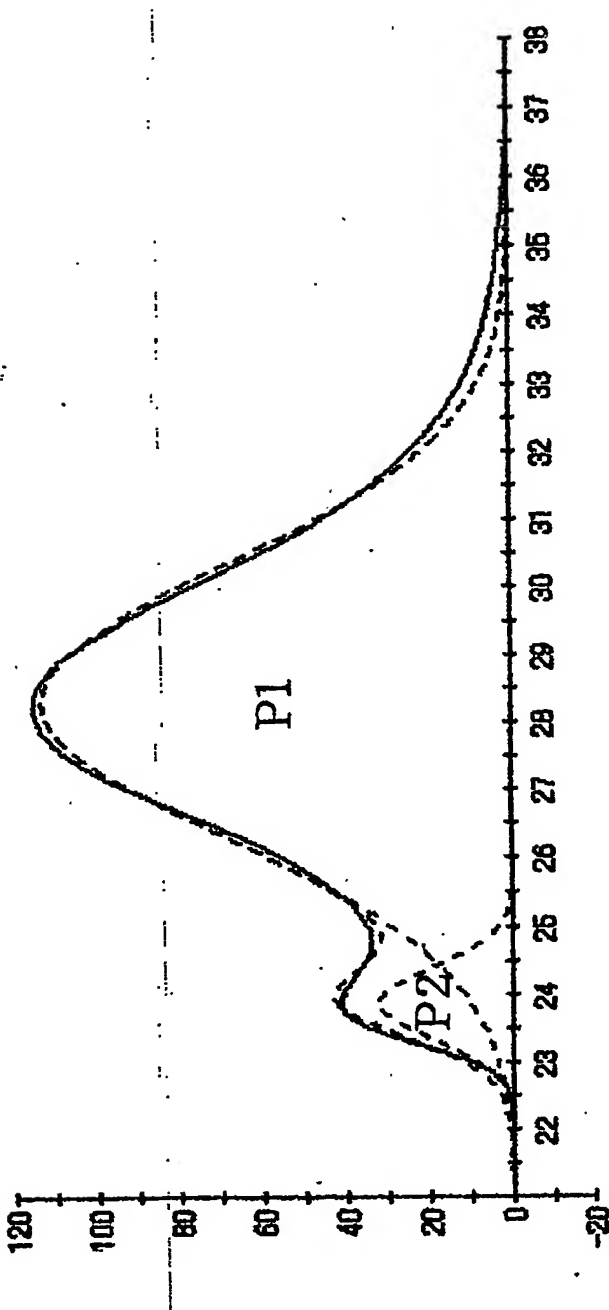
【書類名】

図面

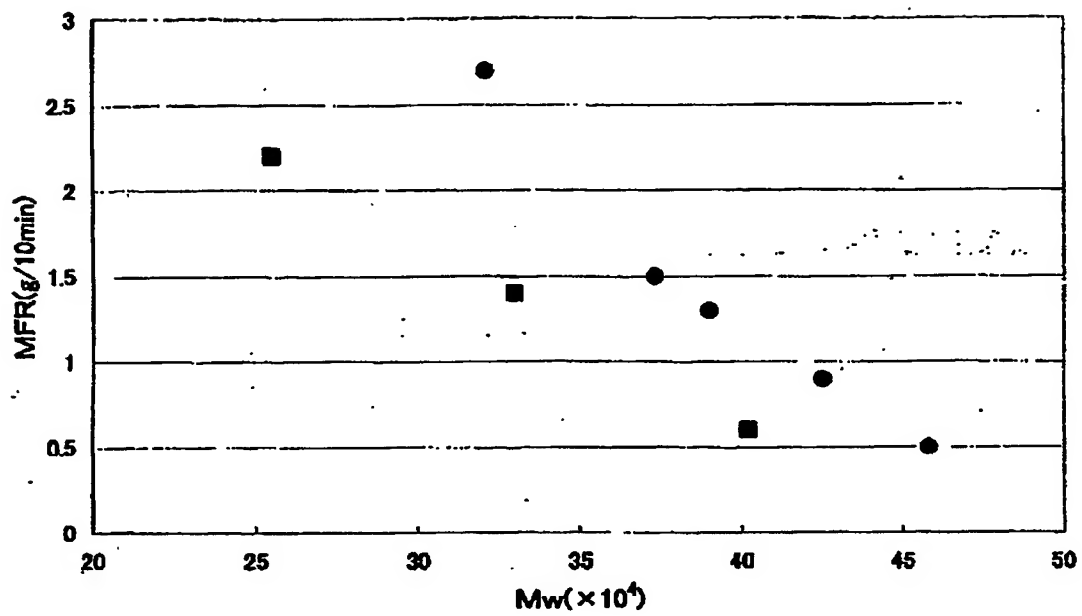
【図1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形加工品としての良好な強度を有する高い分子量を有しながら、メルトマスフローレイトとメルトテンションが高く成形加工性に優れ、かつ製造時にゲル化しにくいスチレン樹脂組成物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 20万～35万の質量平均分子量を有する線状ポリスチレンと、100万～1000万の質量平均分子量を有する多分岐状ポリスチレンからなるスチレン樹脂組成物が25万～70万の平均分子量を有し、かつメルトマスフローレイト（MFR）およびメルトテンション（MT）が、それぞれ下記式（1）および式（2）を満足することを特徴とするスチレン樹脂組成物。

$$MFR \geq 45 \times \exp(-0.1 \times Mw \times 10^{-4}) \quad (\text{式1})$$

$$MT \geq 0.07 Mw \times 10^{-4} + 1.8 \quad (\text{式2})$$

（式中、MFR、MTおよびMwは、それぞれスチレン樹脂組成物のメルトマスフローレイト、メルトテンションおよび質量平均分子量を表す）

特 2002-023625

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2002-023625

受付番号

50200130788

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成14年 2月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 1月31日

次頁無



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002886]

1. 変更年月日	1990年 8月17日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都板橋区坂下3丁目35番58号
氏 名	大日本インキ化学工業株式会社

出願人履歴情報

識別番号

[000173751]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	千葉県佐倉市坂戸631番地
氏 名	財団法人川村理化学研究所